

ELECTROLESS PLATING METHOD FOR CONDUCTOR CIRCUIT OF CERAMIC WIRING BOARD

Publication number: JP7106736 (A)

Publication date: 1995-04-21

Inventor(s): ISHII SEIICHI; NAITO KAORU; FURUKAWA SHICHIRO +

Applicant(s): OKUNO CHEM IND CO +

Classification:

- **international:** C23C18/28; H05K3/18; C23C18/20; H05K3/18; (IPC1-7): H05K3/18; C23C18/28

- **European:**

Application number: JP19930247782 19931004

Priority number(s): JP19930247782 19931004

Abstract of JP 7106736 (A)

PURPOSE:To provide a method for electroless plating the conductor circuit of a ceramic wiring board by which electroless plating can be selectively performed only on the conductor circuit part of the ceramic wiring board and, in addition, a film having excellent uniformity, adhesion, throwing power, precision, etc., can be formed. **CONSTITUTION:**After processing a ceramic wiring board having a metallic conductor circuit formed by a metal bonding method with a catalytic aqueous solution containing a palladium compound at a rate of 0.003-0.05g/l as a metallic palladium, the wiring board is processed with an aqueous solution containing a reducing agent and electroless plating is performed on the conductor circuit.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-106736

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

| | | | | |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 5 K 3/18 | | B 7511-4E | | |
| C 2 3 C 18/28 | | Z | | |

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平5-247782 | (71) 出願人 | 591021028 奥野製薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号 |
| (22) 出願日 | 平成5年(1993)10月4日 | (72) 発明者 | 石井 清一 大阪府大阪市鶴見区今津北一丁目11-19-2A |
| | | (72) 発明者 | 内藤 薫 大阪府枚方市伊加賀南町10-1-204 |
| | | (72) 発明者 | 古川 七朗 大阪府大阪市淀川区十三東一丁目13-9 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 三枝 英二 (外4名) |

(54) 【発明の名称】 セラミックス配線基板の導体回路への無電解めっき方法

(57) 【要約】

【目的】本発明の主な目的は、セラミックス配線基板の導体回路部分にのみ選択的に無電解めっきを行なうことができ、しかも均一性、密着性、つき回り性、精密性等に優れためっき皮膜を形成できるセラミックス配線基板の導体回路への無電解めっき方法を提供することである。

【構成】本発明は、金属接合法により形成した金属導体回路を有するセラミックス配線基板を、パラジウム化合物を金属パラジウムとして0.003~0.05g/l含有する触媒水溶液で処理した後、還元剤含有水溶液で処理し、次いで無電解めっきを行なうことを特徴とするセラミックス配線基板の導体回路への無電解めっき方法を提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属接合法により形成した金属導体回路を有するセラミックス配線基板を、パラジウム化合物を金属パラジウムとして0.003～0.05g/l含有する触媒水溶液で処理した後、還元剤含有水溶液で処理し、次いで無電解めっきを行なうことを特徴とするセラミックス配線基板の導体回路への無電解めっき方法。

【請求項2】還元剤含有水溶液による処理を60～100℃の液温で行なう請求項1に記載の無電解めっき方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、セラミックス配線基板の導体回路への無電解めっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】セラミックス配線基板は、(1)耐熱性に優れている、(2)熱伝導率が大きく放熱性がよい、(3)低熱膨脹であり、半導体チップを直接搭載できる、(4)電気特性に優れ、機械強度が高い、(5)気密性である、等の特徴を有し、高集積回路基板、高密度実装基板等としての実用化が進んでいる。

【0003】このようなセラミックス配線基板では、高集積回路基板、高密度実装基板等として高信頼性を得るためには、セラミックス基材と金属導体回路とが良好な密着性を有することが必要である。また、金属導体回路を形成したセラミックス配線基板では、要望される用途により、ボンディング性やハンダ付け性の向上等の目的に応じて、導体回路上に種々の種類のめっき皮膜が形成されるが、めっき皮膜は密着性がよく、均一性、精密性等に優れたものでなくてはならない。

【0004】従来のセラミックス基材上への導体回路の形成方法としては、種々の方法が知られているが、例えば、スクリーン印刷法等によって導電成分及びガラス成分を含有する導体ペーストをセラミックス上に印刷し、焼成して回路を形成した後、めっき法により種々の金属をめっきして回路を形成する方法や、エッチング、触媒付与、無電解めっきの工程によってセラミックス全体に無電解めっきを行なった後、フォトマスキング法、レーザービーム法等のサブトラクト法により回路を形成し、要望される用途に応じて各種の無電解めっきを行なう方法などが一般的である。しかしながら、これらの方法では、セラミックスと導体金属との密着強度が低く、特に高温時の密着性に問題があり、高集積回路基板、高密度実装基板等としての実用に耐え得ないのが実情である。また、導体回路上に無電解めっきを行なう方法としては、従来は、酸又はアルカリによる活性化の後、感応化(SnCl_2)—触媒付与(PdCl_2)の工程によるいわゆるセンシタイジング—アクチベータリング法や、錫化合物とパラジウム化合物を混合したキャタリストを用いるキャタライジング法により触媒を付与した後、無

電解めっきを行なうことが一般的であるが、このような方法では、めっき皮膜の均一性や密着性が悪く、高集積回路基板、独立回路基板等では、回路が短絡したり、導体の欠落、無めっき、ピット、ピンホール等のめっき欠陥が発生するという欠点がある。また、独立回路基板では、面積の小さい回路にはめっき皮膜が析出しないか、析出したとしても独立回路の面積の大小により、極端な膜厚差を生じるという問題点がある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した如き従来技術の課題を解消すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、いわゆる金属接合法によって形成した金属導体回路を有するセラミックス配線基板に、従来の触媒溶液と比べてパラジウム化合物濃度の低い触媒溶液を用いてパラジウム化合物を付与した後、還元剤を含有する水溶液によって処理してパラジウム化合物を均一に還元活性化し、その後無電解めっきを行なうことによって、導体回路部分にのみ選択的に無電解めっきを行なうことができ、しかも形成される無電解めっき皮膜は、均一性、密着性、つき回り性、精密性等に優れたものとなり、高集積回路基板、高密度実装基板等としての要求を満たし得るセラミックス配線基板が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0006】即ち、本発明は、金属接合法により形成した金属導体回路を有するセラミックス配線基板を、パラジウム化合物を金属パラジウムとして0.003～0.05g/l含有する触媒水溶液で処理した後、還元剤含有水溶液で処理し、次いで無電解めっきを行なうことを特徴とするセラミックス配線基板の導体回路への無電解めっき方法に係る。

【0007】本発明の処理対象とするセラミックス配線基板は、いわゆる金属接合法によって形成した金属導体回路を有するセラミックス配線基板である。このような金属接合法としては、高融点金属法、同時焼成法、ダイレクトボンド法、常温接合法、溶剤法等が公知であり、これらのいずれの方法によって導体金属をセラミックスに接合した配線基板も用いることができる。このようなセラミックス配線基板は、金属接合法によって導体金属をセラミックスに接合し、必要に応じて、スクリーン印刷法、フォトエッチング法、電子ビーム法等により回路を形成することによって得ることができる。金属接合法によれば、金属とセラミックスとの間で共融層が形成され、セラミックスと導体金属との接合は、単に物理的なアンカー効果による密着力でなく、共融結合により強力な密着力を有するものとなる。これらの方法について、以下簡単に説明する。

【0008】(1)高融点金属法

Mo、MoMn、W等の活性化金属を有機バインダーと混合してペースト状にしたものをセラミック基板上に印刷した後、高温で反応させて金属皮膜を形成する。

【0009】(2) 同時焼成法

グリーンシート法ともいわれ、TiNi、ZrNi等の活性金属と有機バインダーのペースト状混合物をグリーンシート状態で印刷して、基板の焼成と同時に金属皮膜を形成する。この方法は、セラミックス積層回路基板の作成に応用される。

【0010】(3) ダイレクトボンド法

Cu、W、Ti等の金属を直接セラミックスに接触させ、高温で加熱することにより共融点化合させ、金属とセラミックスを接合する。

【0011】(4) 常温接合法

超真空、常温条件下でアルゴン高速電子ビームによってAg、Cu、Al等の金属を接合する。

【0012】(5) ソルダー法

ソルダーとしては、酸化物ソルダー、金属ソルダー等の低、高融点を持つ種々のものがあり、これらのソルダーをセラミックスと被接合材料との間に入れ、加熱処理して接合する方法である。ソルダー成分に活性金属を用いる方法を活性金属法といい、Ti系、Zr系、Be系、Al系等の各種のソルダーが用いられる。

【0013】本発明では、セラミックスの種類は、特に限定はなく、酸化物系セラミックス及び非酸化物系セラミックスをいずれも用いることができる。酸化物系セラミックスの具体例としては、アルミナ(Al_2O_3)、ステアタイト($MgO \cdot SiO_2$)、フォスファイト($2MgO \cdot SiO_2$)、ジルコニア(ZrO_2)、ベリリア(BeO)、マグネシア(MgO)、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)等を挙げることができ、非酸化物系セラミックスの具体例としては、窒化アルミニウム(AlN)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、窒化ホウ素(BN)、炭化ケイ素(SiC)、炭化タングステン(WC)等を挙げることができる。

【0014】本発明では、上記したような各種の金属接合法で金属導体回路を形成したセラミックス配線基板に、パラジウム化合物を金属パラジウムとして0.003~0.05g/l含有する触媒水溶液を用いて、無電解めっき用触媒であるパラジウム化合物を付与する。パラジウム化合物としては、通常の触媒付与浴に配合されているものと同様のものを使用でき、例えば、 $PdCl_2$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 等の塩化物、 $PdSO_4$ 等の硫酸塩、 $Pd(NO_3)_2$ 、 $Pd(NO_3)_2 \cdot (NH_3)_2$ 等の硝酸塩等を用いることができる。

【0015】この触媒水溶液では、パラジウム化合物が加水分解しやすく不安定であるために、鉍酸等の酸類を添加してパラジウム化合物の加水分解を防止することが好ましい。酸類としては、例えば、パラジウム化合物として塩化パラジウムを用いる場合には塩酸を使用し、パラジウム化合物として硫酸パラジウムを用いる場合には硫酸を使用し、パラジウム化合物として硝酸パラジウムを用いる場合には硝酸を使用するなど、使用するパラジ

ウム化合物と同種の酸を使用することが好ましい。酸類の使用量は、特に限定的ではなく、パラジウム化合物の加水分解を防止し得る量とすればよいが、通常、酸濃度を20~200g/l程度とすればよい。

【0016】上記した触媒水溶液には、更に、パラジウム化合物の加水分解防止、溶解促進剤として、使用した酸類と同種のアルカリ塩、例えば、塩酸を用いる場合には、塩化ナトリウム、硫酸を用いる場合には硫酸ナトリウム、硝酸を用いる場合には硝酸ナトリウムを配合することができる。これらのアルカリ塩の添加量は、通常、使用した酸と当量程度とすればよい。また、パラジウム化合物の安定化剤として、エチレンジアミン、スルファミン酸、ニトリロ酢酸等の錯化剤をパラジウム原子の2~5倍モル程度添加することもできる。

【0017】更に、上記した触媒水溶液には、必要に応じて、湿潤効果を与えるために界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤が好ましく、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等を使用できる。界面活性剤の添加量は、0.0001~10ml/l程度が適当である。また、必要に応じて、上記した触媒水溶液に、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸、次亜リン酸ナトリウム、ホルムアルデヒド等の還元剤を添加することによって、導体金属上のパラジウムの付着性を良くすることができる。還元剤の添加量は、還元力の強さによって異なるが、通常、パラジウム原子1モルに対して1~20モル程度とすることが好ましい。

【0018】触媒水溶液による処理方法は、特に限定はないが、通常、常法にしたがって、脱脂を行ない、必要に応じて、酸又はアルカリで活性化した後、被処理物を触媒水溶液に浸漬すればよい。触媒水溶液における処理条件は、一般に、15~40℃程度の温度で、浸漬時間は30~240秒程度とすればよい。

【0019】尚、導体金属として、電解銅箔のような表面粗度の低いものを用いる場合には、触媒水溶液での処理の前に、金属導体回路のみをエッチングすることが好ましい。エッチング処理を行なうことによって、金属導体回路の粗度を高くして、導体回路へのパラジウム化合物の吸着量を増加させることができる。エッチングの方法としては、特に限定はなく、金属の種類に応じて公知の金属エッチング方法を適用すればよく、セラミックス素材をエッチングすることなく、金属導体回路のみをエッチングできる方法を適宜選択すればよい。金属のエッチング方法としては、化学エッチング方法が價格的に安価で容易であり、工業的に有利である。化学エッチング方法としては、 H_2O_2 -NaOH系、NaOH系、 $KMnO_4$ -NaOH系等のアルカリ性浴、 $FeCl_3$ 系、 $CuCl_2$ 系、 H_2O_2 系、 H_2O_2 -HF系、 H_2O_2 - HNO_3 系、 HNO_3 -HF系等の酸性浴等を用い

る方法が知られており、処理条件は処理液の種類により異なるが、通常1〜3分でエッチングできる条件を設定すればよい。また、微細回路基板では、化学エッチングを行なうと、回路のアンダーカットによりパターン寸法より仕上がりが寸法が小さくなる場合があるので、この様な場合には、減圧中の微量のガスに高周波、高電圧を印加して発生するプラズマによりエッチングを行なうドライエッチングを採用することもできる。

【0020】本発明では、以上のようにして、セラミックス配線基板を触媒水溶液で処理した後、還元剤を含有する水溶液によって処理を行なう。

【0021】還元剤含有水溶液に配合する還元剤は、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸塩類、水素化ホウ素ナトリウム等のアルカリ金属ホウ素塩類、ジメチルアミンボラン等のアミンボラン類、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類等の一般に無電解めっきの還元剤として使用されているものの中から選択すればよく、後工程の無電解めっき浴に配合されている還元剤と同種のものを用いることが好ましい。還元剤の濃度は、通常0.3〜40g/l程度の範囲とすればよく、後工程の無電解めっき浴中の還元剤濃度と同程度とすることが好ましい。還元剤含有水溶液のpHは特に限定されないが、通常4〜12程度の範囲とすることが好ましい。pH調整は、還元剤含有水溶液中の配合成分の種類に応じて、水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ化合物や各種の無機酸、有機酸等から適宜選択した化合物を用いて行なえばよい。還元剤含有水溶液のpHは高くなればなるほど還元効率が向上するが、pH値が高すぎる場合には、無電解めっき浴中への還元剤含有水溶液の持ち込みがあると、めっき浴のpHが上昇して無電解めっき浴の分解を促進するという弊害がある。よって、還元処理と無電解めっき工程の間で水洗を省略する場合には、還元剤含有水溶液のpH値を無電解めっき浴のpH値の近傍の値とすべきである。また、還元剤含有水溶液のpH値を高くして還元効率を向上させる場合には、還元処理と無電解めっき工程との間で十分に水洗を行なう必要がある。

【0022】還元剤含有水溶液には、必要に応じて、pH緩衝剤を添加することができる。pH緩衝剤は、処理液のpHの変動を抑制する働きをし、例えば、クエン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等のオキシカルボン酸塩類、ほう酸、炭酸等の無機酸で解離定数の小さいアルカリ塩類等を使用することができる。pH緩衝剤の添加量は、一般的には、15〜150g/l程度とすればよい。

【0023】また、還元剤処理の工程において、セラミックス配線基板の表面に付着している金属や金属酸化物が溶解して金属イオンが増加し、同時に還元剤が酸化され、これらが反応して浴中で沈殿を生成する場合があります、このような沈殿物は無電解めっき皮膜にピット、ピンホールなどを生じさせ、無電解めっき浴分解を促進す

るという弊害を生じる。よって、この様な溶出金属を封鎖し、金属錯イオンとしておくために、還元剤含有水溶液に錯化剤を添加することができる。錯化剤としては、クエン酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、エチレングリコールなどを用いることができ、これらはpH緩衝剤としての二次的効果もあり効率が良い。その他に、一般的には、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、アンモニア、トリエタノールアミンなどを使用することができる。錯化剤の添加量は、一般に、5〜100g/l程度とすればよい。

【0024】更に、還元剤含有水溶液には、必要に応じて、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の添加により、湿潤効果を与えることができ、セラミック表面の表面張力を減少させて気泡の付着を防止し、還元反応を円滑にすることができる。界面活性剤としては、特に限定はないが、通常は無電解めっき液に配合されているものと同様のもの、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリエチレングリコールなどを用いることができる。界面活性剤の添加量は、一般に、0.0001〜10ml/l程度とすればよい。

【0025】上記した還元剤含有水溶液に配合する還元剤、pH緩衝剤、錯化剤、界面活性剤等は、無電解めっき液中への持ち込みなどを考慮して、後工程の無電解めっきに使用されているものと同種のものを使用することが望ましい。

【0026】還元剤含有水溶液による処理は、通常、60〜100℃程度の還元剤含有水溶液中に被処理物を1〜10分間程度浸漬することによって行なうことができる。還元剤含有水溶液は、液温が高くなると還元作用が強くなる傾向があり、60℃未満の温度では、触媒金属の還元反応が不十分となって良好な無電解めっき皮膜を形成できず、また、還元反応時に水素ガスの発生が不足して被処理物表面の洗浄効果が不十分となる。また、処理時間が1分未満の場合にも、還元反応が不十分となって良好な無電解めっき皮膜を形成できない。

【0027】本発明では、上記した方法で還元剤含有水溶液による処理を行なった後、無電解めっきを行なう。無電解めっき液としては、従来公知の各種めっき液を用いることができ、例えば、Ni-P系無電解めっき液、Ni-B系無電解めっき液、Ni-Fe-P系無電解めっき液、Ni-Cu-P系無電解めっき液等のニッケル系の無電解合金めっき液や公知の各種の無電解銅めっき液等を用いることができ、高温タイプのめっき液、低温タイプのめっき液をいずれでもよく、更に、金、銀、パラジウム等の貴金属の無電解めっき液等も用いることができる。無電解めっきの条件は従来と同様でよく、その膜厚も目的に応じて適宜決定すればよい。

【0028】無電解めっき後は、目的に応じて、各種の電気めっき又は無電解めっきを常法にしたがって行なう

ことができる。例えば、高集積回路基板、高密度実装基板等として使用する際のボンディング性や部品実装時のハンダ付け性を挙げるなどの目的で、従来と同様のめっきを行なうことができる。

【0029】本発明の方法では、通常、各処理工程の間に水洗を行なうが、例えば複雑な回路を有する処理品の場合には、還元剤含有水溶液の液温をめっき浴の液温と同様とし、水洗工程を省略して処理品を直接無電解めっき液に入れることにより、めっき浴中での局所的な温度差の発生を防ぎ、めっきの初期析出時間の一定化を図り、めっき膜厚を均一化することができる。

【0030】上記した本発明の方法によれば、金属導体回路上にのみ均一な無電解めっきを形成することができる、セラミックス表面には無電解めっきが析出することではなく、高集積回路基板、高密度実装基板等のように導体回路の間隔が狭い基板においても回路間の短絡が生じることがない。この理由は明確ではないが、次のように推測される。即ち、セラミックス配線基板においては、一般に、金属導体回路の表面と比べてセラミックス素材面は平滑性がかかなり高く、特に、高集積回路基板、高密度実装基板等ではセラミックス素材は精密性が要求されるために素材段階で機械研磨を行ない、表面粗度を少なくしている場合が多く、セラミックス表面は非常に平坦である。また、使用する触媒含有水溶液は、金属パラジウム量が0.003~0.05g/lという低濃度であるために、表面粗度の高い導体回路にはパラジウム化合物が適度に吸着するが、平滑なセラミックス表面では触媒化合物の吸着量は非常に少なく、しかも吸着力は弱い。そして、これを還元剤含有水溶液で処理した場合には、セラミックス上に吸着したパラジウム金属は還元反応時に溶出するか、あるいは発生する水素ガスによって物理的に洗い落とされ、完全に除去され、パラジウム化合物は、金属導体回路にのみ残存する。また、導体回路を形成する際に生じる回路外への飛散残渣やエッチング液、その他、回路に付着した汚れや金属酸化物も還元処理工程において発生するガス等によりほぼ完全に除去される。そして、導体回路に存在するパラジウム化合物は、還元剤処理によって還元されて均一に活性化され、導体回路にのみ均一で欠陥のない良好な無電解めっき皮膜を形成することができる。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、セラミックス配線基板の金属導体回路にのみ、密着性がよく、均一性、つき回り性、精密性等に優れた無電解めっき皮膜を形成でき、しかも導体回路間の短絡が生じることはない。また、導体回路は金属接合法でセラミックスに接合しているために、セラミックスとの密着強度が高い。このため、本発明の方法によれば、高集積回路基板、高密度実装基板等として高い信頼性を有するセラミックス配線基板を得ることができる。

【0032】また、本発明方法では、使用する還元剤が比較的安価であり、処理方法も容易であり、しかも、還元処理工程において、密着力の弱い触媒化合物が除去され、無電解めっき液への持ち込みが防止されるので、無電解めっき液の浴寿命を延長することができる。このため本発明方法は工業的に有用性が高いものである。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0034】実施例1

100×50×1mmの窒化アルミニウムセラミックス上に、ロウ材(71%Ag-27%Cu-2%Ti)を50μm塗布し、その上に銅箔を接着し、10⁻⁴Torrの真空中で850℃で10分間熱処理して、活性金属法により窒化アルミニウムセラミックス上に銅箔を金属接合した。この銅箔接合窒化アルミニウム基板をレーザートリミング法で処理して、大小の導体回路が10か所ある独立回路基板を得た。この基板を試験片として、下記の工程により無電解ニッケルめっきを行なった。尚、各工程間には水洗を行なった。

【0035】(1)脱脂:OPC-250クリーナー(商標、奥野製薬工業(株)製)50g/l水溶液に、65℃で5分間浸漬。

【0036】(2)エッチング:過硫酸ナトリウム180g/l及び98%硫酸10ml/lを含有する水溶液に30℃で2分間浸漬。

【0037】(3)脱スマット:98%硫酸50ml/l水溶液に30℃で1分間浸漬。

【0038】(4)酸活性化:35%塩酸100ml/l水溶液に、30℃で30秒間浸漬。

(5)触媒付与:PdCl₂ 0.08g/l及び37%塩酸100g/lを含有する水溶液(ICPアクセラ(商標、奥野製薬工業(株)製)200ml/l水溶液)に30℃で1分間浸漬。

【0039】(6)還元剤処理:次亜りん酸ナトリウム5~40g/l、酢酸ナトリウム25g/l及びクエン酸ナトリウム15g/lを含有し、NaOH、H₂SO₄でpH調整した水溶液に、40~90℃で1~10分間浸漬。

【0040】(7)無電解めっき:硫酸ニッケル26g/l、酢酸ナトリウム23g/l、クエン酸ナトリウム15g/l、次亜りん酸ナトリウム16g/l及びチオ尿素4ppmを含有するpH5.5の無電解ニッケルめっき液に90℃で20分間浸漬し、6μmの無電解ニッケルめっき皮膜を形成。

【0041】以上の工程でめっき皮膜を形成した試料を、下記の試験方法により評価した。その結果を下記表1に示す。

【0042】(1)外観検査:試験片を10倍の拡大顕微鏡で拡大し、ビット、ピンホール、導体欠落、変色の

発生を調べ、下記の基準で評価した。

【0043】○-ピット、ピンホール、導体欠陥全くなし。

【0044】△-ピット、ピンホール、導体欠陥2か所以下。

【0045】×-ピット、ピンホール、導体欠陥3か所以上。

【0046】(2) 密着性試験：試験片上の独立回路(15×20mm)のめっき面に片刃カミソリを用いて1mm間隔で縦横11本ずつの素地に達する線を引き、100個の基盤目を作り、この上に幅1.2mmの粘着テープを貼り付け、すぐに真上に強く引いて剥がした。このとき、めっき皮膜に剥がれの認められないものを100/100とする。(JIS H-8602、基盤目試験)

(3) 耐熱性試験：試験片を135℃で1時間乾燥し、空冷後、260±3℃のシリコンオイル中に20秒間浸漬し、1分間空冷した。これを1サイクルとして、15サイクル試験を行ない、めっき皮膜表面の剥がれ、膨れ(導体の浮き)の有無を拡大鏡で調べて下記の基準で評価した。

【0047】○-めっき表面の剥がれ、膨れなし。

【0048】△-めっき表面の剥がれ、膨れ1~2か所。

【0049】×-めっき表面の剥がれ、膨れ3か所以上。

【0050】(4) めっき膜厚測定：独立回路10か所のめっき膜厚を顕微鏡断面測定法により測定し、最高膜厚と最低膜厚の差を求めた。

【0051】(5) めっき皮膜の回路幅測定：倍率250倍の金属顕微鏡で全面観察し、導体回路外への無電解めっき皮膜の析出の有無を調べた。

【0052】◎-回路外へのはみ出しなし。

【0053】○-回路外へのはみ出し1~2か所。

【0054】△-回路外へのはみ出し3~5か所。

【0055】×-回路外へのはみ出し6か所以上。

【0056】(6) 独立回路の無めっき検査：独立回路10か所の内で、めっきが析出していない独立回路の数を調べた。

【0057】○-独立回路10か所全てにめっき析出。

【0058】△-独立回路10か所の内、1~2か所無めっきあり。

【0059】×-独立回路10か所の内、3か所以上無めっきあり。

【0060】(7) めっき浴分解性：1000mlの無電解めっき浴のビーカー壁又は底部に金属が析出するまでのターン数を求めた。尚、1ターンとは、めっき浴の建浴時に使用した金属と同量の金属量を補給した時点をいう。

【0061】

【表1】

| 実 験 番 号 | 還元剤処理条件 | | | | 試 験 結 果 | | | | | | |
|------------------|--|----|-----------------------|-----------------------|---------|-------------|-------------|-------------|----------------------------|---------------------------------|------------------|
| | 次 ナ 亜 ト 磷 リ 酸 ウ ム g/l | pH | 処 理 時 間 秒 | 処 理 温 度 ℃ | 外 観 | 密 着 性 | 耐 熱 性 | 回 路 幅 | 無 め め っ き 性 | め っ き 膜 厚 差 μ | 分 解 性 % |
| 1 | — | — | — | — | △ | 20/100 | × | × | × | 6 | 0.7 |
| 2 | 5 | 9 | 300 | 90 | △ | 98/100 | △ | △ | △ | 1 | 3 |
| 3 | 15 | 9 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 4 | 30 | 5 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 5 | 30 | 9 | 60 | 90 | ○ | 95/100 | △ | △ | × | 5 | 3 |
| 6 | 30 | 9 | 300 | 40 | △ | 62/100 | △ | × | × | 5 | 1 |
| 7 | 30 | 9 | 300 | 60 | ○ | 97/100 | ○ | △ | △ | 1 | 3 |
| 8 | 30 | 9 | 300 | 80 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 9 | 30 | 9 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 10 | 30 | 9 | 300 | 100 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 11 | 50 | 9 | 500 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 12 | 30 | 9 | 1000 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 13 | 30 | 12 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |
| 14 | 50 | 9 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 6 |

【0062】実施例2

100×50×1mmの96%アルミナセラミックスに、高融点金属Mo-Mnペーストにアルミナ粉末を1%添加したものを全面に塗布し、加温フォーミングガス(H₂/N₂)中で1500℃で10分間加熱して金属接合した。次いで、これをレーザートリミング法で処理して大小の独立回路を含む線間及び線幅が100μmの高密度回路を形成した試料を作り、これを試験片として無電解銅めっきを行なった。

【0063】処理方法は、触媒付与工程までは、実施例1と同様とした。還元剤処理は、表2に示す濃度のホルマリン水溶液を処理液として用い、表2に示す処理温度及び処理時間で試験片を処理液に浸漬することにより行なった。その後、水洗し、試験片の余熱を冷まし、無電解銅めっき液の温度である25℃となった後、無電解銅

めっきを行なった。無電解銅めっきは、硫酸銅12.5g/l、37%ホルマリン23g/l、ロッセル塩25g/l及びシアニオン(CN⁻)5ppmを含有する無電解銅めっき液に、pH12.4、25℃で30分間浸漬することによって行ない、0.35μmの銅めっき皮膜を形成した。

【0064】次いで、銅めっき皮膜を形成した試験片を酸活性化溶液(トップサン(商標、奥野製薬工業(株)製)30g/l溶液)に25℃で30秒間浸漬した後、PdCl₂ 0.08g/l及び37%塩酸100g/lを含有する水溶液(ICPアクセラ(商標、奥野製薬工業(株)製)200ml/l水溶液)に25℃で90秒間浸漬して触媒を付与し、次亜リン酸ナトリウム30g/l、酒石酸ナトリウム15g/l、リンゴ酸3g/l及びポリエチレングリコール10g/lを含む還元剤含有

水溶液に80℃で5分間浸漬した後、Ni-P系無電解ニッケルめっき液（トップニコロンTOM-S（商標、奥野製薬工業（株）製）200ml/l水溶液、ニッケル濃度6.7g/l、pH4.5）に90℃で20分間浸漬して無電解ニッケルめっき皮膜を形成し、実施例1

と同様にしてめっき状態を評価した。結果を下記表2に示す。

【0065】

【表2】

| 実験番号 | 還元剤処理条件 | | | | 試験結果 | | | | | | |
|------|----------|----|------|------|------|---------|-----|-----|---------|--------|-----|
| | 37%ホルマリン | pH | 処理時間 | 処理温度 | 外観 | 密着性 | 耐熱性 | 回路幅 | 無めっき膜厚差 | めっき膜厚差 | 分解性 |
| 号 | g/l | | 秒 | ℃ | | | | | μ | μ | ターン |
| 15 | — | — | — | — | △ | 32/100 | × | × | × | 0.35 | 1 |
| 16 | 5 | 12 | 180 | 90 | △ | 98/100 | △ | △ | △ | 0.05 | 5 |
| 17 | 10 | 12 | 180 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ○ | ○ | 0 | 8 |
| 18 | 20 | 12 | 180 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 10 |
| 19 | 20 | 12 | 30 | 90 | △ | 73/100 | × | × | △ | 0.15 | 10 |
| 20 | 20 | 12 | 60 | 90 | ○ | 100/100 | △ | △ | △ | 0.1 | 10 |
| 21 | 20 | 12 | 120 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 10 |
| 22 | 20 | 12 | 180 | 40 | △ | 36/100 | △ | × | × | 0.15 | 10 |
| 23 | 20 | 12 | 180 | 60 | ○ | 100/100 | ○ | ○ | ○ | 0.05 | 10 |
| 24 | 20 | 10 | 180 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 10 |
| 25 | 20 | 9 | 180 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 10 |
| 26 | 20 | 8 | 180 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0 | 10 |

【0066】実施例3

非酸化物系セラミックスである炭化ケイ素（SiC）の100×50×1mmの試片に、Geをソルダーとして用い、真空中で1150～1200℃に加熱してニッケル板（厚さ0.2mm）を全面に接合した後、レーザートリミング法で処理して大小の独立回路を含む線間及び線幅が100μmの高密度回路を形成し、これを試験片として無電解ニッケル-ホウ素めっきを行なった。

【0067】処理方法は、触媒付与工程までは、実施例1と同様とした。還元剤処理は、表3に示す濃度の水素化ホウ素ナトリウム水溶液を処理液として用い、表3に

示す処理温度及び処理時間で試験片を処理液に浸漬することにより行なった。無電解ニッケル-ホウ素めっきは、ニッケル濃度6g/l、pH6.5の無電解ニッケル-ホウ素めっき液（商標：トップケミアロイ66、奥野製薬工業（株）製）に、65℃で60分間浸漬することによって行ない、6μmのニッケルめっき皮膜を形成した。

【0068】実施例1と同様にして、めっき状態を評価した結果を下記表3に示す。

【0069】

【表3】

| 実験番号 | 還元剤処理条件 | | | | 試験結果 | | | | | | |
|------|--------------|-----|-------|-------|------|---------|-----|-----|-------|---------|-----|
| | 水ナ素ト化リホウ素g/l | pH | 処理時間秒 | 処理温度℃ | 外觀 | 密着性 | 耐熱性 | 回路幅 | 無めっき性 | めっき膜厚差μ | 分解性 |
| 27 | — | — | — | — | △ | 36/100 | × | × | × | 6 | 1 |
| 28 | 0.2 | 6.5 | 300 | 90 | ○ | 99/100 | △ | ○ | △ | 1 | 3 |
| 29 | 0.4 | 6.5 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.5 | 5 |
| 30 | 0.6 | 6.5 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |
| 31 | 0.6 | 6.5 | 30 | 90 | △ | 85/100 | △ | × | △ | 1.5 | 5 |
| 32 | 0.6 | 6.5 | 60 | 90 | △ | 99/100 | △ | △ | △ | 1 | 5 |
| 33 | 0.6 | 6.5 | 120 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.3 | 7 |
| 34 | 0.6 | 6.5 | 180 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |
| 35 | 0.6 | 5.0 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |
| 36 | 0.6 | 8.0 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |
| 37 | 0.6 | 9.0 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |
| 38 | 0.6 | 10 | 300 | 90 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |
| 39 | 0.6 | 6.5 | 300 | 40 | ○ | 28/100 | × | × | × | 3 | 7 |
| 40 | 0.6 | 6.5 | 300 | 60 | ○ | 98/100 | △ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |
| 41 | 0.6 | 6.5 | 300 | 80 | ○ | 100/100 | ○ | ◎ | ○ | 0.1 | 7 |

【0070】